

DERWENT-ACC-NO: 1977-57733Y

DERWENT-WEEK: 197733

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vinyl chloride (co)polymer with low  
monomeric vinyl chloride content - by suspension  
polymerisation in presence of porosity improver and wax

PATENT-ASSIGNEE: DYNAMIT NOBEL AG [DYNM]

PRIORITY-DATA: 1976DE-2603025 (January 28, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 2603025 A	000	N/A	August 11, 1977	N/A

INT-CL (IPC): C08F014/06

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2603025A

BASIC-ABSTRACT:

The (co)polymer is prepd. by addn. of a porosity improver and a wax before polymerisation, and polymerising at 30-75 degrees C (45-72 degrees C) in presence of an initiator (system), pref. an organic peroxide, and of a suspending agent, in a system contg. an aq. and an organic phase.

Pref. the polymer is PVC or a copolymer of vinyl chloride with is not >50 (is not >30) wt.% of vinyl acetate, vinylidenen chloride, vinyl bromide, esters of acrylic, fumaric or maleic acid, vinyl ethers of lauryl, cetyl or stearyl alcohol, ethylene, propylene or butylene. Pref. porosity improvers are

nonionic emulsifiers, esp. partial esters and ethers of polyols with >2 OH gps., e.g. glycerol, pentaerythritol, or esp. sorbitol and sorbitan, with 10-20C fatty acids and alcohols, and ethers and esters of ethylene oxide oligomers.

The (c)polymer may be used to produce containers for food and drink. Residual monomer is removed easily by de-gassing. The (co)polymer has high bulk density. The K value is not affected. There is little crust formation.

TITLE-TERMS: VINYL CHLORIDE CO POLYMER LOW MONOMERIC VINYL CHLORIDE CONTENT  
SUSPENSION POLYMERISE PRESENCE POROUS IMPROVE WAX

DERWENT-CLASS: A14

CPI-CODES: A02-A01; A04-E02A; A04-E03A; A08-M03; A08-S05; A10-B05; A12-P06;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 010 028 03& 03- 031 039 04& 061 062 063 147  
198 231 239 240  
244 245 252 264 265 266 267 31- 311 314 318 320 324 325 327  
329 336 342 347 381  
385 387 402 41- 413 44& 457 476 478 516 518 523 525 528 546  
575 581 583 589 595  
62- 633 652 688 690 691 720 010 028 03& 03- 031 034 039 04&  
061 062 063 066 067  
147 198 231 239 240 244 245 252 264 265 266 267 27& 31- 311  
314 318 320 324 325  
327 329 336 342 381 385 387 402 41- 413 44& 457 476 478 516  
518 523 525 528 546  
575 581 583 589 595 62- 633 652 679 690 691 720 010 028 03&  
03- 031 034 039 04&  
04- 061 062 063 071 147 198 231 239 240 244 245 252 264 265  
266 267 27& 31- 311  
314 318 320 324 325 327 329 336 342 381 385 387 402 41- 413  
44& 457 476 478 516  
518 523 525 528 546 575 581 583 589 595 62- 633 652 679 690  
691 720 010 028 03&  
03- 031 034 039 04& 045 061 062 063 147 198 231 239 240 244  
245 252 264 265 266

51

Int. Cl. 2:

C 08 F 14/06

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 03 025 A 1

11

# Offenlegungsschrift 26 03 025

21

Aktenzeichen:

P 26 03 025.1

22

Anmeldetag:

28. 1. 76

43

Offenlegungstag:

11. 8. 77

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von monomerfreien Polymerisaten des Vinylchlorids

71

Anmelder:

Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf

72

Erfinder:

Bernhardt, Günther, Dipl.-Chem. Dr., 5205 St. Augustin;  
Trautvetter, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 5210 Troisdorf

DT 26 03 025 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von vinylchloridarmen Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man vor Beginn der Polymerisation des Monomeren ein porositätsverbesserndes Mittel und eine Wachs-komponente zusetzt und die Polymerisation bei Temperaturen von 30 bis 75°C, vorzugsweise 45 bis 72°C, in an sich bekannter Weise in Gegenwart eines Initiators bzw. eines Initiatorsystems, vorzugsweise eines organischen Peroxydes, das in einem wäßrigen und eine organische Phase enthaltenden Polymerisations-system enthalten ist, sowie in Gegenwart eines Suspensionshilfs-mittels durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das anfallende Polymerisat, vorzugsweise nach Zugabe eines Stabili-sators und eines Entschäumers zur Ausgasung des Rest-VC-Gehaltes unter Normaldruck oder reduziertem Druck bis zu 30 Torr, einer Wärmebehandlung im Bereich von 50 bis 100°C, vorzugsweise 75 bis 100°C, für eine Dauer von 2 Minuten bis 2 h im Reaktionsmedium der Polymerisation selbst oder nach Abtrennen des Polymerisats vom Reaktionsmedium unterzieht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als porositätsverbessernde Mittel nichtionische Emulgatoren und Tenside, wie die Partialäther und/oder -ester mehrwertiger aliphatischer Alkohole, mit mehr als 2-OH-Gruppen und die Äther und Ester der Oligomeren des Äthylenoxids, sowie die Umsetzungs-produkte der Alkohole mit Äthylenoxid und höheren Fettalkoholen und Fettsäuren mit C<sub>10</sub> - C<sub>20</sub> eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Porositätsverbessernde Mittel Partialäther und/oder -ester des Sorbits und der Sorbitane, der Oligomeren des Äthylenoxids und/oder Mischäther und -ester des Sorbits und der Sorbitane mit Polyoxyäthylen wie Sorbitpalmitat, Sorbitstearat, Sorbitoleat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanstearat, Sorbitanoleat, Polyoxyäthylenstearyläther, Polyoxyäthylenoleyläther, Polyoxyäthylen-Sorbitan-Monostearat, Polyoxyäthylen-Sorbitan-Tristearat, einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Wachskomponente Ester von Fettsäuren und langkettigen, einwertigen Alkoholen, wie Cetylaurat, Stearylaurat, Dodecylmyristat, Dodecylpalmitat, Cetylpalmitat, Stearylpalmitat, Dodecylstearat, Cetylstearat, Stearylstearat und Butylstearat, Ester von zweiwertigen aliphatischen Dicarbonsäuren und einwertigen langkettigen Alkoholen, wie Dilaurylsuccinat, Dicetylsuccinat, Distearylsuccinat, Dilauryladipat, Dimyristyladipat, Dicetyladipat und Distearyladipat, Ester von zweiwertigen aromatischen Dicarbonsäuren, wie Dilaurylphthalat und Cetyl-stearylphthalat, Glycerinmono-, -di- oder -triester der Palmitin-, Myristin-, Laurin- oder Stearinsäure, niedermolekulare Polyolefine, flüssige Paraffine oder Hartparaffine, Montansäuren oder deren Ester, höhere Fettalkohole, wie Cetylalkohol und Stearylalkohol, Stearinsäure oder Hydroxystearinsäure oder eine Mischung von zwei oder mehreren dieser Verbindungen verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Porositätsverbessernden Mittel in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5-Gew.-%, bezogen

auf das Polymere bei 90%-iger Polymerisation, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wachse in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymere bei 90%-iger Polymerisation, eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß dem Vinylchlorid copolymerisierbare Monomere wie Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Vinylbromid, Ester der Acryl-, Fumar- und Maleinsäure, Vinyläther des Lauryl-, Cetyl- oder Stearylalkohols sowie monoolefinische Verbindungen wie Äthylen, Propylen und Butylen in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Vinylchlorid, zugesetzt werden.
9. Polyvinylchlorid und Vinylchloridcopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate im wasserfeuchten Zustand weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm, im getrockneten Zustand weniger als 10 ppm, bevorzugt weniger als 1 ppm, monomeres Vinylchlorid enthalten.
10. Verwendung von Polyvinylchlorid oder Vinylchloridcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Abmischung mit Zuschlagstoffen, insbesondere Stabilisatoren, zur Herstellung von Hohlkörpern, Formteilen, Formkörpern und Profilen.

Troisdorf, den 21. 1. 1976  
Dr. Br/P. - OZ 76 003

709832/0778

2565/7600  
2603025

4  
DYNAMIT NOBEL AKTIENGESellschaft

521 Troisdorf Bez. Köln

---

Verfahren zur Herstellung von monomerfreien Polymerisaten des  
Vinylchlorids

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von leicht von monomeren Vinylchlorid entgasbaren, feinteiligen, pulverförmigen, leicht zu verarbeitenden und krustenarmen Vinylchloridpolymerisaten.

Neben den technisch üblichen Anforderungen an ein PVC-Rohmaterial wird neuerdings auch die Forderung gestellt, daß Polymerisate des Vinylchlorids weitgehend frei sein müssen von Resten an monomeren Vinylchlorid, da monomeres VC in höheren Konzentrationen Gesundheitsschäden verursachen kann.

Bei der radikalisch initiierten Polymerisation von Vinylchlorid in wässriger oder teilwässriger Suspension in Gegenwart eines Suspensionshilfsmittels fällt das entstehende Polymerisat in einer feinteilig körnigen Masse an, die noch monomeres Vinylchlorid in Mengen von 2,5% und mehr enthält.

Das monomere Vinylchlorid gast bei der Aufbereitung, Lagerung und Verarbeitung des PVC kontinuierlich aus. Ebenso können Rest-VC-Gehalte aus Behältern in ein eingeschlossenes Medium abgegeben werden. Dies ist z.B. bei der Aufbewahrung von Lebensmitteln und Getränken in PVC-Behältern und Flaschen zu beachten.

/2

ORIGINAL INSPECTED

709832/0778

Die VC-Entgasung wird im wesentlichen durch die Diffusionsgesetze bestimmt, d.h. Diffusionsweg, Temperatur und Zeit bestimmen die Geschwindigkeit der Entgasung.

In besonderem Maß hängt die Entgasung von der Dichte, Größe und Konstruktion der PVC-Partikel ab. Polymerisate mit poröserem Korn, d.h. großer spezifischer Oberfläche lassen sich schneller entgasen als solche mit kompakten Korn.

Es hat daher an Versuchen nicht gefehlt, die spezifische Oberfläche des PVC-Korns durch die Variation der Polymerisationsbedingungen zu vergrößern, um ein schnelles Entweichen des monomeren VC zu bewirken. Diesen Bemühungen waren aber enge Grenzen dadurch gesetzt, daß bei starker Vergrößerung der spezifischen Oberfläche die Schüttdichte des Polymerisats stark absinkt, was bei der heute weit verbreiteten Pulververarbeitung zu Einfüll- und Einzugsschwierigkeiten in den Verarbeitungsmaschinen führt.

Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung der VC-Entgasung besteht in einer Nachbehandlung bei höheren Temperaturen.

Bei weniger stark porösen Polymerisaten beschleunigt eine Anhebung der Temperatur, besonders auf über 100°C die VC-Entgasung ebenfalls, jedoch wird auf Grund der notwendigen langen Erhitzungsdauer das Polymerisat thermisch vorgeschädigt und durch Abspaltung von HCl unter Ausbildung von Polyensequenzen gegen Oxydation anfällig, was sich in einer mehr oder minder starken Verfärbung und Versprödung des PVC bemerkbar macht.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, unter Vermeidung der aufgezeigten Nachteile ein Verfahren zur Herstellung eines leicht entgasbaren Polyvinylchlorids mit hoher Schüttdichte zu finden, wobei nur solche Entgasungstemperaturen und -zeiten angewendet werden konnten, die keine Schädigung des Polymerisates verursachen.

Weiter war es Ziel der vorliegenden Erfindung, ein leichtverarbeitbares PVC mit einer Körnung herzustellen, die der Körnung üblicher



Suspensionspolymerisate entsprach. Es war weiter Ziel der vorliegenden Erfindung, daß durch die nötige Variation der Polymerisationsbedingungen der K-Wert des Polymerisats nicht beeinflusst werden sollte und ein krustenarmes PVC entstand.

Die gestellte Aufgabe zur Herstellung eines leicht entgasbaren, feinteiligen, pulverförmigen und leichtverarbeitbaren, krustenarmen Polyvinylchlorids konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß man dem Monomeren vor der Polymerisation

ein Porositätsverbesserndes Mittel und eine Wachskomponente, wie sie dem Fachmann als Schmier-, Gleit- oder Trennmittel in der PVC-Verarbeitung bekannt ist, zusetzt und die Polymerisation bei Temperaturen von 30 - 75°C, vorzugsweise 45 - 72°C, in an sich bekannter Weise in Gegenwart eines Initiators - der in einem eine wäßrige und eine organische Phase enthaltenden Polymerisationssystem enthalten ist - und in Gegenwart eines Suspensionshilfsmittels unter Bewegung oder Umrührung durchführt und die anfallende Polymerisationsuspension zur Ausgasung des Rest-VC-Gehaltes unter Normaldruck oder leicht reduziertem Druck bis zu 300 Torr einer Wärmebehandlung im Bereich von 50 - 100°C, vorzugsweise 75 - 100°C für eine Dauer von im allgemeinen 2 Minuten bis 2 h unterzieht.

Es ist zwar bekannt (vergleiche beispielsweise DT-OS 23 65 134), durch Zugabe von Gleitwachsen vor oder während der Polymerisation - die Verarbeitbarkeit von VC-Homo- oder Copolymerisaten zu verbessern.

Für eine zufriedenstellende VC-Entgasung bringt der alleinige Zusatz von Wachsen in den beschriebenen Mengen nicht den gewünschten Effekt. Geht man über einen Gleitmittelgehalt von 1,5% hinaus, so entstehen zusätzliche Nachteile der Verarbeitung, wie z.B. Überschmierung und zusätzliche Nachteile bei den fertigen Formteilen, wie z.B. Trübung der geblasenen Flaschen.

Auch der alleinige Zusatz von Porositätsverbessern bringt - wie in den folgenden Beispielen gezeigt wird - nicht den gewünschten Erfolg.

Eine dem hier beschriebenen Verfahren annähernd vergleichbare Entgasbarkeit wird erst bei so hohen Zusätzen an Porositätsverbessern erreicht, bei denen die dadurch erniedrigte Schüttdichte eine einwandfreie Pulververarbeitung nicht mehr möglich macht.

Es war daher überraschend und nicht vorhersehbar, daß erst die Kombination zweier Zusätze, nämlich eines porositätsverbessernden Mittels und eines wachsartigen Zusatzes, die jeder für sich allein nicht den gewünschten Erfolg bewirkten, einen außerordentlich wirksamen Effekt, offenbar im Sinne einer synergistischen Wirkung, brachten.

Als porositätsverbessernde Mittel haben sich besonders die oberflächenaktiven Substanzen erwiesen, die als nichtionogene Emulgatoren oder Tenside bezeichnet werden. Im besonderen Maß eignen sich Partialestern und -äther mehrwertiger aliphatischer Alkohole, wie Glycerin, Pentaerythrit, besonders Sorbit und Sorbitane (Monoanhydrosorbit) mit Fettsäuren und Fettalkoholen, vorwiegend im Bereich  $C_{10} - C_{20}$ , wie beispielsweise Sorbit- und Sorbitan- monolaurat, - monopalmitat, - monostearat, -trioleat, -tristearat, Mischeester wie Sorbitoleatlaurat, Äther und Ester der Oligomeren des Äthylenoxids, wie Polyoxyäthylensorbit, Polyoxyäthylentriglycerid, Polyäthylensorbit, -palmitat, stearyläther, -lauryläther, -cetyläther und die Mischäther- und -ester des Sorbits und der Sorbitane mit Polyoxyäthylen und den Fettalkoholen und Fettsäuren, wie Polyoxyäthylensorbitanmonostearat, Polyoxyäthylensorbitantristearat, Polyoxyäthylensorbitoleatlaurat, Polyoxyäthylenlauryläther.

Die unter porositätsverbessernde Mittel aufgeführten Verbindungen werden, auch im Gemisch von zwei oder mehr Substanzen, in Konzentrationen von 0,01 - 0,8%, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,01 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Polymerisat bei 90%-iger Auspolymerisation, den Polymerisationsansätzen zugesetzt.

Als wachsartige Zusätze werden zweckmäßig die üblicherweise in der Kunststoffverarbeitung verwendeten Gleitmittel, wie Ester von Fettsäuren und langkettigen, einwertigen Alkoholen, wie Cetylaurat, Stearylaurat, Dodecylmyristat, Dodecylpalmitat, Cetylpalmitat, Stearylpalmitat, Dodecylstearat, Cetylstearat, Stearylstearat und Butylstearat, Ester von zweiwertigen aliphatischen Dicarbonsäuren und einwertigen langkettigen Alkoholen, wie Dilaurylsuccinat, Dicetylsuccinat, Distearyl-

succinat, Dilauryladipat, Dimyristyladipat, Dicetyladi-  
pat und Distearyladipat, Ester von zweiwertigen aromatischen Dicarbon-  
säuren, wie Dilaurylphthalat und Cetyl-stearylphthalat, Glycerin-  
mono-, -di- oder -triester der Palmitin-, Myristin-, Laurin- oder  
Stearinsäure, niedermolekulare Polyolefine, flüssige Paraffine  
oder Harparaffine, Montansäuren oder deren Ester, höhere Fettalkohole,  
wie Cetylalkohol und Stearylalkohol, Stearinsäure oder Hydroxy-  
stearinsäure, eingesetzt.

Die unter porositätsverbessernde und wachsartige Zusätze aufgeführten  
Verbindungen können allein oder in Mischungen von zwei oder mehreren  
Komponenten eingesetzt werden.

Die Gesamtkonzentration der wachsartigen Zusätze beträgt 0,05 bis  
2,0 Gew.-%, vorzugsweise werden 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das  
fertige Polymerisat bei 90%-iger Auspolymerisation.

Die Polymerisation kann in jedem dafür geeigneten Druckgefäß, am  
besten jedoch in einem mit einem Rührwerk versehenen Autoklaven  
unter den sonst üblichen Bedingungen durchgeführt werden.

Als copolymerisierbare Monomere können neben Vinylchlorid in be-  
kannter Weise Vinylacetat, Vinylidenchlorid, Vinylbromid, Ester der  
Acryl-, Fumar- und Maleinsäure, Vinyläther des Lauryl-, Cetyl- und  
Stearylalkohols sowie monoolefinische Verbindungen wie Äthylen, Propy-  
len und Butylen in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu  
30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Monomeren allein oder im  
Gemisch, eingesetzt werden.

Als Suspensionshilfsmittel können die üblicherweise verwendeten  
Suspensionshilfsmittel wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Cellu-  
loseäther, Cellulosehydroxyäther allein oder in Gemischen in Mengen

von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, uneingeschränkt eingesetzt werden.

Als radikalische Initiatoren finden die in der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid üblichen Produkte wie Dilauroylperoxyd, Benzoylperoxyd, Azoisobuttersäuredinitril, Isopropylperoxydicarbonat, Acetylcyclohexylsulfonylperoxyde u.a. allein oder im Gemisch in Mengen von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Monomere, Verwendung.

Das erfindungsgemäß beschriebene Verfahren bringt noch eine Anzahl weiterer Vorteile mit sich.

Die bei der VC-Polymerisation nach dem Suspensionsverfahren oft zu beobachtende Krustenbildung im Polymerisat sowie die Belagbildung an den Wänden des Polymerisationsgefäßes werden durch die Verwendung der Kombination aus einem porositätsverbessernden Mittel und einer Wachskomponente verhindert oder weitgehend zurückgedrängt. Auch diese günstige Auswirkung war nicht vorhersehbar. Der Zusatz des Gleitmittels vor der Polymerisation bewirkt eine feinere Verteilung im Polymerat. Durch die feinere Verteilung der Wachskomponente wird zur Schmierung des Polymerisates bei der thermoplastischen Verarbeitung weniger Gleitwachs erforderlich als bei herkömmlichen Verfahren. Zusätzlich wird für die nachträgliche Zumischung der anderen Zuschlagstoffe wegen der günstigen Verteilung des Gleitwachses nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine wesentlich verkürzte Mischdauer benötigt, wobei die Mischzeiten auf  $\leq 50\%$  der sonst üblichen reduziert werden können. Reduzierung von Wachsegehalt und Mischdauer bedeuten eine Vereinfachung des Mischprozesses. Durch kurze Mischzeiten werden zudem die Mischungen thermisch nicht geschädigt.

Es ist für die Rückgewinnung des im Polymerisat gelösten Rest-VC sehr vorteilhaft und vermeidet in besonderem Maße den Austritt von VC in die Polymerisationsräume und die Emmiesion in die Atmosphäre, wenn die VC-Austreibung, sehr zweckmäßig direkt aus den wäßrigen Polymerisatdispersionen durch Aufheizen mit Wasserdampf im Polymerisationsgefäß oder in einem nachgeschalteten Stripper unter Normaldruck oder leicht reduziertem Druck, in an sich bekannter Weise, erfolgen kann.

Alternativ kann die anfallende PVC-Dispersion aber auch am Kopf eines Rieselturmes eingespeist und im Gegenstrom mit Wasserdampf behandelt und aufgeheizt oder in einer ähnlichen Weise einer Temperaturbehandlung ausgesetzt werden.

In beiden Fällen kann das aus dem Polymerisat entweichende Rest-VC über Kopf abgeführt und der Rückgewinnungsanlage zugeführt werden, ohne daß Vinylchloridgas in nennenswerten Mengen in die umgebende Atmosphäre gelangt.

Nach der angegebenen Temperaturbehandlung der erfindungsgemäß hergestellten Suspensionen beträgt der Rest-VC-Gehalt im feuchten, aus der Suspension durch Abschleudern oder Filtration angetrennten Polymerisates  $< 100$  ppm, überwiegend  $< 50$  ppm gegenüber 500 - 1000 ppm und höheren VC-Gehalten bei einem unter gleichen Bedingungen hergestellten PVC ohne die erfindungsgemäßen Zusätze.

Nach anschließender Trocknung wird der Rest-VC-Gehalt auf Werte  $< 10$  ppm, überwiegend sogar  $< 1$  ppm, reduziert, während im Vergleichsversuch ohne Zusätze nur eine Halbierung der Ausgangskonzentrationen von 500 - 1000 ppm erreicht wird.

#### Beispiel 1 - 5

In einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel wurden vorgelegt:

97 l Wasser

3,6 kg Methylhydroxypropylcellulose (Methocel) HG 65 als 2%-ige wäßrige Lösung

x g eines porositätsverbessernden Mittels

y g einer Wachskomponente

(g-Mengen x des porositätsverbessernden Mittels und die g-Mengen y der Wachskomponente sind Tabelle 1 zu entnehmen).

Nach Verdrängung der Luft aus dem Druckkessel wurden 50-kg Vinylchlorid eingefüllt, davon 10 kg über eine Dosierpatrone, in die vorher 80 g Dilauroylperoxyd eingefüllt wurden.

Der Ansatz wurde unter Rühren (180 UpM) bei 72°C polymerisiert. Nach dem Druckabfall auf 2,8 atü, der nach 1 1/2 h Polymerisationsdauer erreicht war, wurden über die Dosierpatrone 10 g Stabilisator KB: (2,6-di-t-butyl-4-methylphenol, Handelsprodukt der Firma Bayer, Leverkusen) als methanolische Lösung und 40 g Entschäumer Witafool 750 (Partialfettsäureester des Triglykols, Handelsprodukt der Firma Dynamit Nobel ) in die Dispersion gegeben.

Das im freien Raum des Druckkessels befindliche Vinylchlorid wurde über eine Vakuumpumpe einer VC-Rückgewinnungsanlage zugeführt und alsdann ein Dampfeinleitungsrohr so am Deckel des Druckgefäßes angeflanscht, daß dieses bis etwa 2 cm über dem Rührer in die PVC-Dispersion eintauchte.

Durch Einleiten von Wasserdampf und angelegtem Vakuum wurde die gewünschte Entgasungstemperatur der Dispersion eingestellt. ( siehe Temperaturangaben und Zeitangaben in Tabelle 1).

Nach Beendigung des Entgasungsprozesses wurde der Kesselinhalt auf 30°C abgekühlt, das Ventil zur VC-Rückgewinnungsanlage geschlossen, im Druckkessel Druckausgleich mit der Atmosphäre hergestellt und

2603025

die Dispersion in eine Zentrifuge entleert und vom Wasser abgeschleudert.

Der Rest-VC-Gehalt im feuchten Polymerisat wurde gaschromatographisch aus einer THF-Lösung des Polymerisates bestimmt und auf Trockengewicht des Polymerisates umgerechnet.

Nach Trocknung des Polymerisates in einem Vakuum-Trockenschrank ( 6 h/60°C ) wurde erneut der Rest-VC-Gehalt bestimmt. K-Wert, Siebanalyse, Schüttdichte und Rütteldichte sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

Die Polymerisationsausbeute betrug im Schnitt 90%.

#### Ergebnisse:

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, ist bei den Ansätzen, bei denen nur Porositätsverbesserer ( Beispiel 1A), nur Wachs (Beispiel 1B) in vergleichbaren Mengen oder keine Zusätze (Beispiel 1C) vorhanden sind, eine ausreichende Entgasung nicht möglich.

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 5 dagegen wird der VC-Gehalt der Polymerisate auf sehr niedrige Werte abgesenkt, in nachgetrockneten Polymerisaten liegen die Restgehalte an VC praktisch unter der derzeitigen Nachweisgrenze.

Der mittlere Korndurchmesser des PVC lag in allen Fällen unter 300 µ und hatte eine praktisch gleiche Verteilung.

/10

ORIGINAL INSPECTED

709832/0778

2603025

Tabelle 1  
Vergleichsbeispiele

Beispiel	1	2	3	4	5	1A	1B	1C
Porositäts- vermesser +)								
SM	56,3 g	135 g	56,3 g	36 g	-	56,3 g	0	0
POSTNET	-	-	-	-	-	-	-	-
POSTA	-	-	-	-	90 g	-	-	-
Wache ++)								
DSA	360 g	225 g	360 g	-	-	0	360 g	0
CP	-	-	-	-	-	-	-	-
DDST	-	-	-	450 g	-	-	-	-
CHTP	-	-	-	-	180 g	-	-	-
K-Wert nach Fikentecher	56,0	56,2	55,8	56,1	55,7	56,4	56,8	55,8
Schüttichte [ g/m <sup>2</sup> ]	0,57	0,58	0,57	0,58	0,57	0,57	0,56	0,57
Rütteldichte [ g/cm <sup>3</sup> ]	0,65	0,64	0,65	0,66	0,65	0,65	0,64	0,65
Rest-VC-Gehalt (ppm)								
75°C 11/2 h feucht trocken	0 -1	11 -1	30 -1	7 -1	28 -1	550 250	750 320	1100 630
98°C 12 min feucht trocken	3 -1	5 -1	12 -1	1 -1	13 -1	520 240	750 350	1050 720

/11

709832/0778

ORIGINAL INSPECTED



Abkürzungen- 11 -  
44

- + SML = Sorbitanmonolaurat  
 PDSMST = Polyoxyäthylensorbitanmonostearat  
 POSTA = Polyoxyäthylenstearyläther  
 ++ DSA = Distearyladipat  
 CP = Cetylpalmitat  
 DDST = Dodecylstearat  
 CSTP = Cetylstearylphthalat

Beispiel 6 - 8

Um zu prüfen, ob der erfindungsgemäß beschriebene Effekt nicht auch durch eine Überdosierung beider wirksamer Komponenten allein erzielbar ist, wurden folgende Vergleichsversuche durchgeführt:

Beispiel	6	7	8
Porositätsverbesserer SML	56,3 g	675 g	-
Wachs CP	360 g	-	1570 g
Polymerisationszeit	4 1/2 h	20 h	4 1/2 h
Schüttdichte (g/cm <sup>3</sup> )	0,57	0,35	0,59
Rütteldichte (g/cm <sup>3</sup> )	0,65	0,40	0,68
K-Wert (n. Fikentscher)	55,8	56,3	57,1
Rest-VC-Gehalt 75°C 1 1/2 h			
feucht	38	45	18
trocken	<1	<1	<1
98°C 12 min			
feucht	12	50	15
trocken	<1	<3	<1

/12

ORIGINAL INSPECTED

709832/0778

- 12 - 15

Der Vergleich mit dem erfindungsgemäß durchgeführten Beispiel 6 zeigt:

Bei einer Überdosierung des Porositätsverbesseres (Beispiel 7) trat eine erhebliche Verzögerung der Polymerisationsgeschwindigkeit ein, die Polymerisationsdauer betrug ca. 20 Stunden. Die Schütt- und Rütteldichte war unter einen Wert abgesunken, bei dem ein einwandfreier Einzug in der Verarbeitungsmaschine noch gewährleistet ist.

Aus den Ansätzen 6 bis 8 wurden durch Blasverarbeitung auf einem vertikalen Flaschenblasautomaten ( Marke Hesta ) mit 25 mm Schnecken-durchmesser Vierkantflaschen mit 200 cm<sup>3</sup> Volumen hergestellt. Flaschen aus Ansatz 6 erwiesen sich als farblos und hochtransparent, Flaschen aus Ansatz 8 zeigten erhebliche Trübung und Schlierenbildung. Damit ist bewiesen, daß auch durch Überdosierung von Wachs nicht der erwünschte Erfolg zu erzielen ist.

Troisdorf, den 21. 1. 1976  
Dr. Br/P. OZ 76 003

ORIGINAL INSPECTED

709832/0778